

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-289614

(43)Date of publication of application : 18.10.1994

---

(51)Int.Cl. G03F 7/038

G03F 7/029

G03F 7/031

H01L 21/027

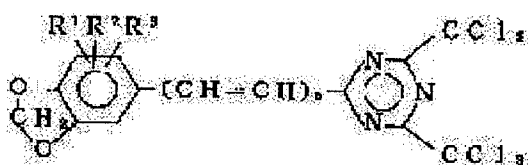
---

(21)Application number : 05-101861 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO  
LTD

(22)Date of filing : 06.04.1993 (72)Inventor : SATO MITSURU  
OMORI KATSUMI  
YAMAZAKI AKIYOSHI  
IGUCHI ETSUKO

---

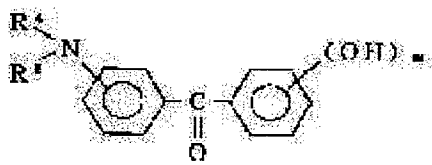
(54) NEGATIVE RADIATION SENSITIVE RESIST COMPOSITION



(57)Abstract:

**PURPOSE:** To attain excellent resolution, profile shape, sensitivity and to suppress influence due to the reflected light from a substrate.

**I** **CONSTITUTION:** This resist composition is made by containing an alkali soluble resin (A), an alkoxymethylated amino resin (B), a triazine compound (C) expressed by a formula I (each of R1, R2 and R3 is hydrogen atom or lower alkyl group, (n) is 0 or 1) and, if necessary, a benzophenone based compound (D) expressed by a formula II (each of R4 and R5 is hydrogen atom or lower alkyl group, (m) is 1-3).




---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

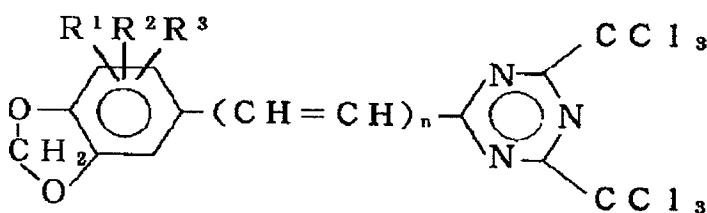
2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

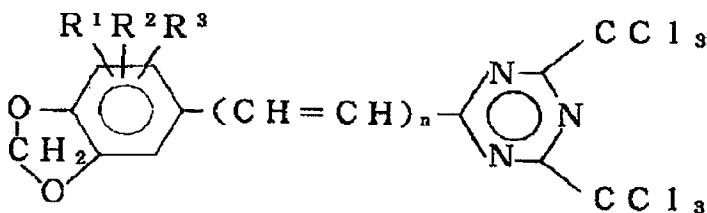
[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Alkali fusibility resin, (B) alkoxy methylation amino resin, and the (C) general formula [\*\* 1]

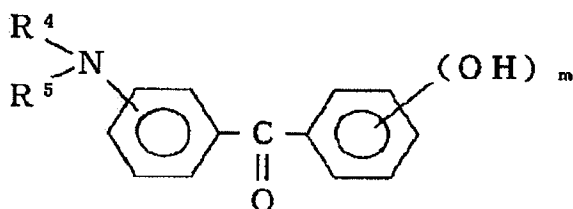


It is the feeling radiation resist constituent of a negative mold which contains the triazine compound expressed with (may differ even if they are mutually the same, and R1, R2, and R3 in a formula are a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, respectively, and n is 0 or 1), and changes.

[Claim 2] (A) Alkali fusibility resin, (B) alkoxy methylation amino resin, the (C) general formula [\*\* 2]



They are the triazine compound expressed with (may differ even if they are mutually the same, and R1, R2, and R3 in a formula are a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, respectively, and n is 0 or 1), and the (D) general formula [\*\* 3].



It is the feeling radiation resist constituent of a negative mold which contains the benzophenone system compound expressed with (may differ even if they are mutually the same, and R4 and R5 in a formula are a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, respectively, and m is the integer of 1-3), and changes.

[Claim 3] The feeling radiation resist constituent of a negative mold according to claim 1 or 2 which is at least one sort as which alkali fusibility resin was chosen from novolak resin and polyhydroxy styrene resin.

[Claim 4] The feeling radiation resist constituent of a negative mold according to claim 3 whose alkali fusibility resin is polyhydroxy styrene resin.

[Claim 5] The feeling radiation resist constituent of a negative mold according to claim 4 whose polyhydroxy styrene resin is hydrogenation polyhydroxy styrene.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the new feeling radiation resist constituent of a negative mold. If it says in more detail, this invention relates to the feeling radiation resist constituent of a negative mold which is high sensitivity, and the feeling radiation resist constituent of a negative mold which can control the effect (the effect of a standing wave, notching phenomenon) by the reflected light from a substrate while having said property further, when it has high definition and being excelled in the profile configuration of a resist pattern.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the advance of the densification in a semiconductor device and high integration is remarkable, and the definition in the ultra-fine processing technology is increasingly required to a submicron field. And Deep which is the ultraviolet rays of short wavelength in order to need micro processing 0.5 micrometers or less also about a lithography technique in use in the

manufacture field of a semiconductor device and to respond to this The light source which emits light in wavelength of 200–500nm, such as UV, i line, and g line, and an excimer laser (wavelength of 248nm), for example, KrF laser, are beginning to be used, and also development of the resist which induces an electron ray and X-rays is furthered.

[0003] Moreover, the research on the negative-resist constituent which suits such a radiation is also made positively. For example, Deep The constituent which consists of phenol novolak resin and a bis-azide compound as what induces UV, i line, and g line, The constituent which consists of the mixture of chloromethylation polystyrene, a polyvinyl phenol, and an aromatic series screw azide compound as what induces an excimer laser (JP,62-8777,B), an excimer laser and Deep UV and the resist constituent (JP,62-16405,A) which consists of thermosetting resin and the halogenation organic compound which absorbs the chemical rays of the wavelength range of 210–299nm as a photograph acid generator as what induces X-rays — moreover As a resist constituent which induces an electron ray, polymethylmethacrylate (JP,45-30225,B), Polyglycidylmethacrylate [“a journal OBU electrochemical society (J. E.C.S)” The 118th volume, The resist constituent which used the 669page(1971)], chloromethylation polystyrene (JP,57-176034,A), etc. as the component is proposed.

[0004] However, it is easy to become the profile configuration where the cross-section configuration of the resist pattern obtained was [ in / these resist constituents ] roundish of SUSO, and the lengthen top was roundish, high resolution is not obtained upwards, and it is Deep. There is also a fault of not having practical sensibility to radiations, such as UV, i line, g line, an excimer laser, an electron ray, and X-rays. For this reason, in the manufacture field of a semiconductor device, it excelled in definition and the profile configuration of a resist pattern, and development of the feeling radiation resist constituent of a negative mold with high sensibility to various radiations was desired strongly.

[0005] Then, this invention persons proposed previously the negative-mold radiation induction resist constituent with high sensibility while they responded to various radiations and were excellent in the profile configuration of a resist pattern in response to such a request with high definition (JP,4-136858,A, JP,4-136859,A, JP,4-136860,A).

[0006] However, these constituents were not what may not necessarily be satisfied fully about points, such as definition, a profile configuration of a resist pattern, sensibility, and control of the effect according to the reflected light from a substrate

further.

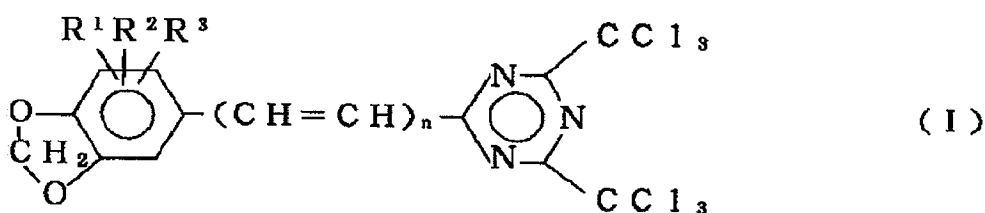
[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation, and when it has high definition and being excelled in the profile configuration of a resist pattern, it is made for the purpose of offering the feeling radiation resist constituent of a negative mold which is high sensitivity, and the feeling radiation resist constituent of a negative mold which can control the effect (effect of a standing wave, notching development) by the reflected light from a substrate while having said property further.

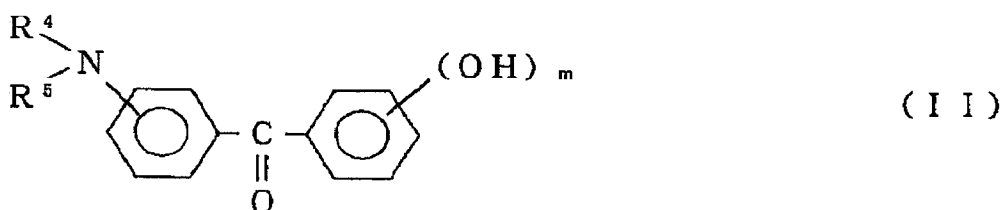
[0008]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly this invention persons developing the feeling radiation resist constituent of a negative mold which has the aforementioned desirable property, The constituent containing the triazine compound which has alkali fusibility resin, alkoxy methylation amino resin, and specific structure What blended the benzophenone system compound which has the outstanding high definition, gives the profile configuration of a resist pattern upwards, and has further specific structure in that sensibility is also high and said constituent found out further that the effect by the reflected light from a substrate could be controlled. This invention is completed based on this knowledge.

[0009] That is, this invention is (A) alkali fusibility resin, (B) alkoxy methylation amino resin, and the (C) general formula [\*\* 4].



It is [ the triazine compound expressed with (may differ even if they are mutually the same, and R1, R2, and R3 in a formula are a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, respectively, and n is 0 or 1), and ] the (D) general formula [\*\* 5] by the case.



The feeling radiation resist constituent of a negative mold which contains the benzophenone system compound expressed with (may differ even if they are mutually the same, and R4 and R5 in a formula are a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, respectively, and m is the integer of 1-3), and changes is offered.

[0010] Although there is especially no limit in this invention constituent about the alkali fusibility resin used as a (A) component, for example, the copolymer of novolak resin, acrylic resin, styrene, and an acrylic acid, polyhydroxy styrene resin, etc. are mentioned, polyhydroxy styrene resin and novolak resin are suitable in these, and since the resist pattern which is excellent in a profile configuration is obtained while the sensibility of a resist improves sharply when especially polyhydroxy styrene resin is used, it is advantageous.

[0011] The thing which made acid catalyst existence-ization carry out condensation of the aldehydes, such as formaldehyde, an acetaldehyde, a benzaldehyde, and a terephthal aldehyde, to aromatic series hydroxy compounds, such as what is commonly used as matter for coat formation, for example, a phenol, cresol, and a xylenol, in the conventional positive type photoresist constituent as novolak resin is used. the weight average molecular weight into which this alkali fusibility novolak resin cut the low-molecular field -- 2000-20000 -- the thing of the range of 3000-15000 is preferably suitable.

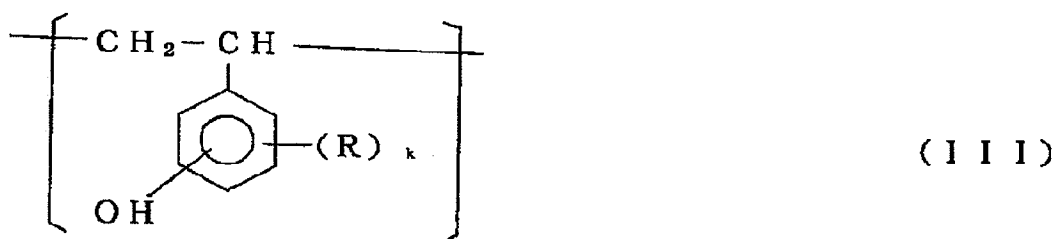
[0012] Although such alkali fusibility novolak resin is well used as a resinous principle of a resist constituent In this invention, in taking the profile configuration of a resist pattern into consideration Contain 55 - 75 % of the weight of especially m-cresol, and as what was obtained using the phenolic compound containing 30 % of the weight or more of m-cresol, and remaining components What was obtained from the mixed phenolic compound which contains 45 - 25 % of the weight per sort [ at least ] chosen from p-cresol, 2, and 5-xyleneol and 3,5-xyleneol, and changes is desirable.

[0013] On the other hand, although denaturation polyhydroxy styrene, hydrogenation polyhydroxy styrene, etc. are mentioned as polyhydroxy styrene resin, especially hydrogenation polyhydroxy styrene is suitable.

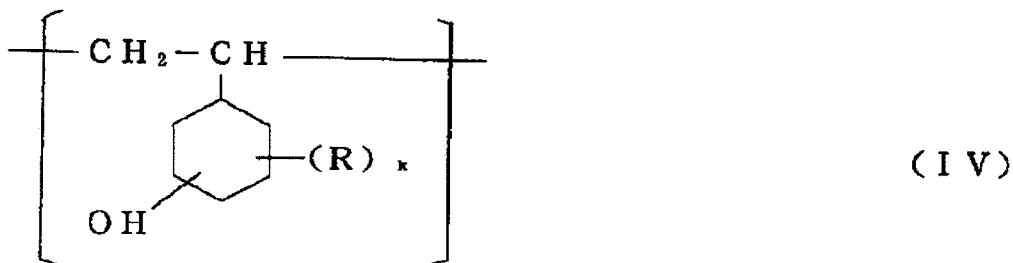
[0014] As denaturation polyhydroxy styrene, the thing which made for example, the benzenesulphonyl chloride derivative, the naphthalene sulfonyl chloride derivative, the benzene carbonyl chloride derivative, the naphthalene carbonyl chloride derivative, etc. react to polyhydroxy styrene under existence of a basic catalyst is mentioned. As an example of the aforementioned sulfonyl chloride derivative or a carbonyl chloride derivative, p-acetamino benzenesulphonyl chloride, benzenesulphonyl chloride,

p-chlorobenzene sulfonyl chloride, naphthyl benzenesulphonyl chloride, p-acetamino benzene carbonyl chloride, benzene carbonyl chloride, p-chlorobenzene carbonyl chloride, naphthyl benzene carbonyl chloride, etc. are mentioned. in this case, the polyhydroxy styrene 100 weight section -- receiving -- said sulfonyl chloride derivative and said carbonyl chloride derivative -- usually -- 10 - 30 weight section -- 15 - 25 weight section comes out comparatively preferably, and it is used. such denaturation polyhydroxy styrene -- weight average molecular weight -- 3000-50000 -- it is the thing of the range of 5000-30000 preferably.

[0015] On the other hand, hydrogenation polyhydroxy styrene is usually a general formula and [Formula 6].



It is [ the phenol system structural unit expressed with (a halogen atom, hydroxyl, a nitro group, a low-grade alkyl group or a lower alkoxy group, and k of R in a formula are the integers of 0, or 1-4), and ] a general formula [\*\* 7].



R and k in a formula mainly contain the cyclic alcohol system structural unit expressed (with the same semantics as the above), can change, and such hydrogenation polyhydroxy styrene can be manufactured by hydrogenating corresponding polyhydroxy styrene by the well-known approach. As for the rate of hydrogenation in this case, it is desirable % and that it is [ 1-40 mol ] in the 15-30-mol range of % preferably. Less than [ 1 mol % ], this rate of hydrogenation is i line and Deep. The transparency in short wavelength, such as UV field and an excimer laser, is inadequate, and if 40-mol % is exceeded, while dry etching-proof nature will fall, since the solubility over an alkali developer falls, it is not desirable.



[0016] In this invention, k is suitable for hydrogenation Pori (4-hydroxystyrene) of 0 in said general formula (III) and (IV). moreover, the weight average molecular weight (Mw) of this hydrogenation polyhydroxy styrene -- usually -- 3000-15000 -- it is preferably chosen in 5000-10000. Machine physical properties and dry etching-proof nature fall [ this weight average molecular weight ] less than by 3000, and if 15000 is exceeded, workability will fall.

[0017] Furthermore, especially the thing refined by two approaches shown below as said hydrogenation polyhydroxy styrene is suitable. After the 1st approach dissolves this hydrogenation polyhydroxy styrene in a polar solvent, subsequently to this, adds an aliphatic hydrocarbon system solvent and fully shakes, it is an approach of carrying out a slice, isolating only a polar-solvent layer preparatively, removing a solvent from this layer, and obtaining hydrogenation polyhydroxy styrene as the residue.

[0018] Under the present circumstances, as a polar solvent used, what carries out phase separation to an aliphatic hydrocarbon system solvent is mentioned, and ethyl lactate, N-methyl pyrrolidone, dimethyl imidazolidinone, dimethylacetamide, one sort of dimethylformamides, etc. may be used, and may use these combining two or more sorts, for example. The amount of this polar solvent used is good to choose so that the concentration of hydrogenation polyhydroxy styrene may usually become 1 - 50% of the weight. Moreover, as long as it is required, it may heat and this hydrogenation polyhydroxy styrene may be dissolved.

[0019] moreover, as an aliphatic hydrocarbon system solvent added to the solution obtained by doing in this way For example, a pentane, 2-methyl butane, n-hexane, 2-methyl pentane, 2 and 2-dibutyl butane, 2, 3-dibutyl butane, n-heptane, N octane, an isooctane, 2 and 2, a 3-trimethyl pentane, n-nonane, 2 and 2, a 5-trimethyl hexane, n-Deccan, n-dodecane, etc. are mentioned, and one sort of these may be used and may be used combining two or more sorts.

[0020] After the 100 - 500 weight section's coming out comparatively and usually fully shaking these aliphatic hydrocarbon system solvents to the polar-solvent 100 weight section in addition to said polar solution, it puts and separates into two-layer. The low-molecular-weight field which includes many cyclic alcohol system structural units which a polar-solvent layer separates into a lower layer, and an aliphatic hydrocarbon system solvent layer usually separates into the upper layer, and cause a residue object after resist development into the upper aliphatic hydrocarbon system solvent layer by this actuation is extracted, and contains.

[0021] By the approach of investing into poor solvents, such as a well-known approach, for example, water etc., and depositing a polymer, the method of making a

solvent distill off, etc., the polymers contained in the lower layer polar-solvent layer are collected, and are used as a binder for resists. In addition, when resist solvents, such as ethyl lactate, are used as a polar solvent, what was condensed can also be used as it is.

[0022] On the other hand, the 2nd approach is an approach of using the soluble difference to the solvent of a part including many cyclic alcohol system structural units in this hydrogenation polyhydroxy styrene, and the part which is not so, and low-grade fatty alcohol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, and isopropyl alcohol, is used in this case. One sort of these low-grade fatty alcohol may be used, and it may be used combining two or more sorts. The amount of this low-grade fatty alcohol used is usually chosen in the range of the 100 – 500 weight section to the hydrogenation polyhydroxy styrene 100 weight section.

[0023] After adding hydrogenation polyhydroxy styrene to said low-grade fatty alcohol and dissolving, it puts, but you may cool and put, after heating and dissolving in this case, if required. Since a part including many cyclic alcohol system structural units deposits by this actuation, after a well-known means removes this sludge, residual liquor is invested in poor solvents, such as water, and a polymer is deposited, it may collect and you may use as a binder for resists, or it may permute as it is and you may use for a resist solvent.

[0024] Thus, the resist constituent using the obtained purification hydrogenation polyhydroxy styrene has the high transparency in a short wavelength field, and can form a resist pattern without a residue object.

[0025] In this invention constituent, one sort of alkali fusibility resin of a \*\* (A) component may be used, and may be used combining two or more sorts.

[0026] In this invention constituent, alkoxy methylation amino resin is used as a (B) component. Especially as this alkoxy methylation amino resin, alkoxy methylation melamine resin, an alkoxy methylation urea-resin, etc. can be mentioned preferably. After making a melamine or a urea react with formalin for example, in an ebullition water solution and obtaining a condensate, these alkoxy methylation amino resin can make this able to etherify with lower alcohol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, and can be prepared by taking out the resin which subsequently cools reaction mixture and deposits.

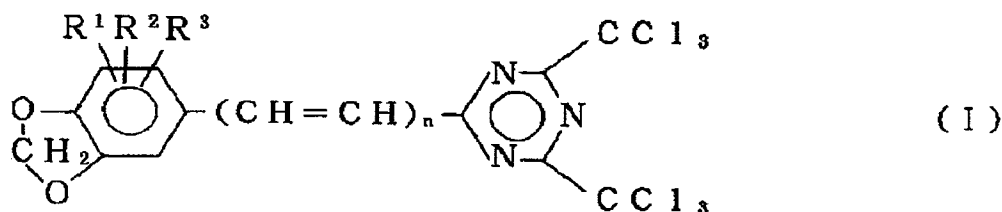
[0027] About the class of this alkoxy methylation amino resin, there is especially no limit, for example, methoxymethyl-ized melamine resin, ethoxymethyl-ized melamine resin, propoxy methylation melamine resin, butoxy methylation melamine resin, a methoxymethyl-ized urea-resin, an ethoxymethyl-ized urea-resin, a propoxy

methylation urea-resin, a butoxy methylation urea-resin, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0028] Especially in said alkoxy methylation amino resin, the mixture of alkoxy methylation melamine resin and an alkoxy methylation urea-resin is desirable, and, as for the blending ratio of coal, it is desirable that they are the alkoxy methylation urea-resin 7 - 10 weight sections to the alkoxy methylation melamine resin 1 weight section. This alkoxy methylation melamine resin is melamine resin which was obtained by changing into an alkoxy methyl group the methylol radical of the methylol-ized melamine obtained by the conventional method, and changed the methylol radical into the or more 3.5 alkoxy methyl group preferably an average of 2.5 or more advantageously. NIKARAKKU Mx-750 marketed practically, NIKARAKKU Mx-706, NIKARAKKU Mx-101, NIKARAKKU Mx-032, NIKARAKKU Mx-708, NIKARAKKU Mx-40, NIKARAKKU Mx-31, NIKARAKKU Ms-11, NIKARAKKU Mw-22, NIKARAKKU Mw-30 (above, made in Sanwa Chemical), etc. can be used preferably. These may be independent or may be used combining two or more sorts. A commercial item like Mx-290 (made in Sanwa Chemical) as this alkoxy methylation urea-resin can be used.

[0029] As for the alkali fusibility resin of the aforementioned (A) component, and the alkoxy methylation amino resin of the (B) component, it is desirable for a weight ratio to use at 60:40 thru/or 95:5, and a rate that is preferably set to 75:25 thru/or 90:10.

[0030] It sets to this invention constituent and is a general formula [\*\* 8] as a (C) component.



It comes out and the triazine compound expressed is used.

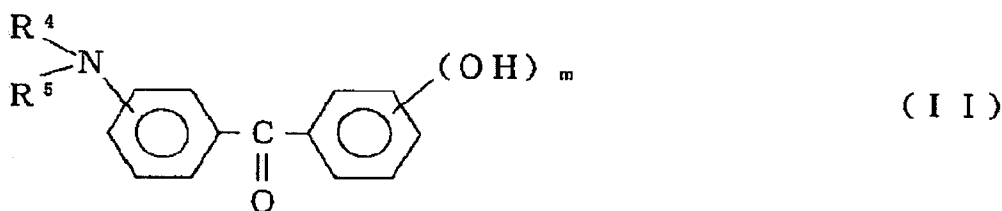
[0031] In said general formula (I), R1, R2, and R3 are low-grade alkyl groups, such as a hydrogen atom or a methyl group, and an ethyl group, respectively, and they may be mutually the same and may differ. Moreover, n is 0 or 1. This triazine compound has the structural and physical-properties-description which contains a piperonyl radical compared with the triazine compound of a publication in JP,2-146044,A used conventionally, JP,2-217855,A, JP,4-136858,A, and JP,4-136859,A, and, for this reason, can raise the sensibility of a resist constituent sharply.

[0032] Although which thing may be used as long as it has the structure expressed

with a general formula (I) as this triazine compound, that especially both R1, R2, and R3 are a hydrogen atom is suitable. [ whose ]

[0033] this invention -- setting -- the triazine compound of a \*\* (C) component -- one sort -- you may use -- two or more sorts -- combining -- you may use -- moreover, the loadings -- the total quantity 100 weight section of the aforementioned (A) component and the (B) component -- receiving -- usually -- 0.5 - 15 weight section -- it is preferably chosen in the range of 1 - 10 weight section. In under the 0.5 weight section, since the solubility over the alkali water solution of a resist will worsen and development nature will fall if crosslinking reaction does not advance enough, a desired pattern is not obtained and 15 weight sections are exceeded, these loadings are not desirable.

[0034] In addition to the aforementioned (A) component, the (B) component, and the (C) component, the need is accepted in this invention constituent, and it is a general formula [\*\* 9] as a (D) component.



It can come out and the benzophenone system compound expressed can be blended.

[0035] In said general formula (II), R4 and R5 are low-grade alkyl groups, such as a hydrogen atom or a methyl group, and an ethyl group, respectively, and they may be mutually the same and may differ. Moreover, m is the integer of 1-3.

[0036] Without spoiling resist properties, such as definition, a profile configuration of a resist pattern, and sensibility, in using a high reflective substrate like the substrate with which the substrate metallurgy by which aluminum was vapor-deposited was vapor-deposited on a silicon wafer, especially the resist constituent that blended such a benzophenone system compound can control the reflected light, can control the standing wave effectiveness, and can also control a notching phenomenon.

[0037] As a benzophenone system compound expressed with said general formula (II) For example, a 4-amino-2'-hydroxy benzophenone, a 4-amino-4'-hydroxy benzophenone, A 4-amino-6'-hydroxy benzophenone, a 4-dimethylamino-2'-hydroxy benzophenone, A 4-dimethylamino-4'-hydroxy benzophenone, a 4-dimethylamino-6'-hydroxy benzophenone, A 2-dimethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone and 4-dimethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone, A

6-dimethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone and 2-diethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone, A 4-diethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone and 6-diethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone, A 2-dimethylamino-2', 4', and 6'-trihydroxy benzophenone and 4-dimethylamino-2', 4', and 6'-trihydroxy benzophenone and 6-dimethylamino-2', 4', and 6'-trihydroxy benzophenone etc. is mentioned. Especially a desirable thing is a 4-dimethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone in these.

[0038] this invention constituent -- setting -- the benzophenone system compound of a \*\* (D) component -- one sort -- you may use -- two or more sorts -- combining -- you may use -- moreover, the loadings -- the total quantity 100 weight section of the aforementioned (A) component and the (B) component -- receiving -- usually -- 0.1 - 10 weight section -- it is preferably chosen in the range of 1 - 5 weight section. If the depressor effect of the reflected light is not fully demonstrated under in the 0.1 weight section and these loadings exceed 10 weight sections, improvement in effectiveness will not be found considering that amount, but the inclination for preservation stability to worsen rather is seen.

[0039] this invention constituent can make additives of common use, such as a coloring agent for making the additional resin for improving the engine performance of the additive which is compatible in the range which does not spoil the purpose of this invention if needed, for example, the resist film, etc., a plasticizer, a stabilizer, a surfactant, and the developed image much more in visible, and a sensitizer for raising the sensitization effectiveness more, a color for antihalation, contain.

[0040] As for this invention constituent, it is advantageous to dissolve in an organic solvent and to use said each component in the form of a solution.

[0041] As such an organic solvent, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, A cyclohexanone, isobutyl methyl ketone, isoamyl methyl ketone, Ketones, such as a 1, 1, and 1-trimethyl acetone; Ethylene glycol, The monomethyl ether of propylene glycol, diethylene-glycol, and ethylene glycol mono-acetate or diethylene-glycol mono-acetate, The monoethyl ether, the monopropyl ether, mono-isopropyl ether, Polyhydric alcohol and the derivatives of those, such as the monobutyl ether or the monophenyl ether; Ring type ether; and methyl acetate like dioxane, Ester, such as ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, and 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be independent, or may mix and use two or more sorts again.

[0042] Next, if how to form a detailed pattern is explained using the solution of the feeling radiation resist constituent of a negative mold prepared by doing in this way On

a substrate like a silicon wafer, the solution of this resist constituent is first applied with a spinner etc. g line, i line, Deep after drying and preparing a radiation induction layer Heat-treatment is performed, after irradiating UV, an excimer laser, and X-rays alternatively through a mask, or scanning an electron ray and irradiating it.

Subsequently For example, by developing organic alkali water solutions, such as 2 – 10% of the weight of tetramethylammonium hydroxide, and a choline, using an alkali water solution, dissolution removal is carried out alternatively and the non-irradiating part of a radiation can form the resist pattern excellent in the profile configuration.

[0043]

[Effect of the Invention] When it excels in the property of resolution and a profile configuration by changing into the conventional triazine compound and using the triazine compound expressed with a general formula (I) according to this invention, sensibility can be raised sharply. Furthermore, while excelling in the property of resolution, a profile configuration, and sensibility by blending the benzophenone system compound expressed with a general formula (II), the reflected light of a high reflective substrate can be controlled and the standing wave effectiveness and a notching phenomenon (deformation of the several straight-lines-like resist pattern made to form in parallel on a substrate) can be controlled.

[0044]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0045] In addition, the physical properties of the feeling radiation resist constituent of a negative mold were searched for as follows.

(1) Sensibility : the resist layer of 1.50-micrometer thickness was formed by applying a sample on a silicon wafer using a spinner, and drying for 90 seconds at 70 degrees C on a hot plate. Subsequently, after exposing i line alternatively at intervals of 10 to every 5 morems using contraction projection aligner NSR1755for i lines i7B [NA=0.54] (NIKON CORP. make), heat-treatment was performed for 90 seconds at 90 degrees C. Subsequently, paddle development was carried out for 65 seconds using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, for 30 seconds, after rinsing, it dried and the resist pattern was obtained. The minimum exposure time taken to obtain the pattern dimension of 0.6 micrometers in that case was made into sensibility.

[0046] (2) Resolution : it considered as the minimum resist pattern size resolved when it exposes with the light exposure made into the above-mentioned sensibility.

[0047] (3) Profile configuration : the resist layer of 1.50-micrometer thickness was

formed by applying a sample on a silicon wafer using a spinner, and drying for 90 seconds at 70 degrees C on a hot plate. Subsequently, after exposing i line alternatively at intervals of 10 to every 5 morems using contraction projection aligner NSR1755for i lines i7B [NA=0.54] (NIKON CORP. make), heat-treatment was performed for 90 seconds at 90 degrees C. Subsequently, paddle development was carried out for 65 seconds using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, for 30 seconds, after rinsing, it dried and the resist pattern was obtained. What serves as O that from which the resist pattern serves as a rectangle by observation of the SEM (scanning electron microscope) photograph with which 0.6-micrometer Rhine in that case and the resist pattern of a tooth space were obtained, and serves as the shape of O and an inverse tapered shape in what serves as a rectangle mostly was made into x.

[0048] (4) The standing wave effectiveness : that in which there was no wave-like irregularity in the side face of a resist pattern, that by which the effectiveness of a standing wave is controlled was made into O, wave-like irregularity appeared in the side face of a resist pattern, and the effectiveness of constant \*\*\*\* has shown up by observation of the SEM (scanning electron microscope) photograph of the resist pattern of 0.6-micrometer Rhine obtained on the same conditions as the above (3) and a tooth space was made into x.

[0049] (5) Notching phenomenon : the several straight-lines-like resist pattern made to form in the parallel on the flat surface of a sample was observed by SEM (scanning electron microscope), and the case where distortion was produced for what deformation is not accepted in in O and each straight line was made into x.

[0050] After dissolving mull Chinese quince car PHM-C rate [% and weight average molecular weight 8000] (Maruzen Petrochemical Co., Ltd. make) of hydrogenation 50g which is example of reference 1 hydrogenation polyhydroxy styrene in 150g of ethyl lactates, putting this thing into a separating funnel, adding n-hexane 150g subsequently and shaking, it was made to separate into n-hexane layer (upper layer) and an ethyl lactate layer (lower layer) by putting. [ of 20 mols ] Subsequently, by dropping the ethyl lactate layer which removed the upper n-hexane layer, added n-hexane 150g to the ethyl lactate layer which remained, repeated the same actuation 3 times, and was obtained at 2l. pure water, the product which deposited was extracted, this was rinsed with pure water, it dried and purification hydrogenation polyhydroxy styrene was obtained.

[0051] After dissolving in methyl alcohol 200g and often shaking mull Chinese quince car PHM-C rate [% and weight average molecular weight 8000] (Maruzen

Petrochemical Co., Ltd. make) of hydrogenation 50g which is example of reference 2 hydrogenation polyhydroxy styrene, by dropping the filtrate filtered and obtained at 2l. pure water, the product which deposited was extracted, this was rinsed with pure water, it dried and purification hydrogenation polyhydroxy styrene was obtained. [ of 20 mols ]

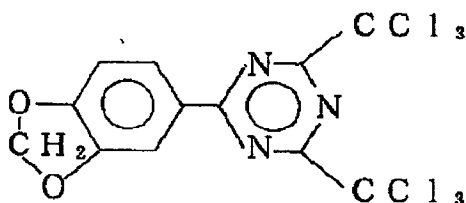
[0052] 70:30 came out of 3m-cresol of examples of reference, and p-cresol comparatively by the weight ratio, it mixed, formalin was added to this, judgment processing was performed to the cresol novolak resin which condensed with the conventional method and was obtained using the oxalic acid catalyst, the low-molecular field was cut, and the cresol novolak resin of weight average molecular weight 6000 was obtained.

[0053] It was dropped having covered [ which dissolved and obtained triethylamine 12.66g to dimethylacetamide 40g ] it for 30 minutes stirring at a room temperature, after dissolving linker M(Maruzen Petrochemical Co., Ltd. make)100g and p-acetaminobenzenesulphonyl chloride 20g in dimethylacetamide 500g as example of reference 4 Pori (4-hydroxystyrene). Then, it was made to react for 5 hours, stirring at a room temperature further. Subsequently, the generation salt which deposited in the reaction solution was removed the \*\* exception, the product which deposited by dropping a filtrate at 5l. cold water was extracted, and the denaturation polyhydroxy styrene which rinses this and is made into the purpose by drying was obtained.

[0054] After dissolving purification hydrogenation polyhydroxy styrene 8.0g obtained in the example 1 of example 1 reference, Mx-290 (made in Sanwa Chemical) 1.80g which is a methoxymethyl-ized urea-resin, and Mx-750 (made in Sanwa Chemical) 0.20g which is methoxymethyl-ized melamine resin in 32g of ethyl lactates, 2.5g was dissolved for the following triazine compound, and the resist solution was obtained.

[0055]

[Formula 10]



[0056] Next, the spin coat was carried out for 20 seconds by 4000rpm on the 6 inch silicon wafer which left this resist solution for 7 minutes, and carried out surface preparation into the hexamethyldisilazane ambient atmosphere, and the physical



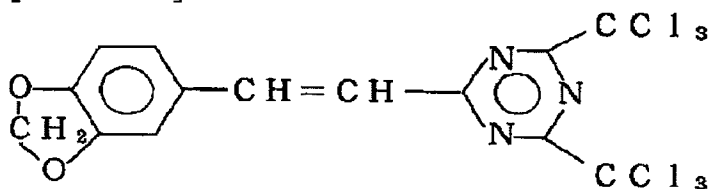
properties of sensibility, resolution, and a profile configuration were searched for by the approach mentioned above. This result is shown in Table 1.

[0057] The resist solution was obtained like the example 1 except having changed purification hydrogenation polyhydroxy styrene into the resin obtained in the example 2 of reference, the example 3 of reference, or the example 4 of reference in two to example 4 example 1. And the physical properties of the resolution of a resist pattern, sensibility, and a profile configuration were searched for by the same approach as an example 1. The result is shown in Table 1.

[0058] The resist solution was obtained like the example 1 except having changed the triazine compound into the following triazine compound in example 5 example 1. And the physical properties of the resolution of a resist pattern, sensibility, and a profile configuration were searched for by the same approach as an example 1. The result is shown in Table 1.

[0059]

[Formula 11]



[0060] The resist solution was obtained like the example 5 except having changed purification hydrogenation polyhydroxy styrene into the resin obtained in the example 2 of reference, the example 3 of reference, or the example 4 of reference in six to example 8 example 5. And the physical properties of the resolution of a resist pattern, sensibility, and a profile configuration were searched for by the same approach as an example 5. The result is shown in Table 1.

[0061] The resist solution was obtained like the example 1 except having changed the triazine compound into 2-(p-methoxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine in example of comparison 1 example 1. And the physical properties of the resolution of a resist pattern, sensibility, and a profile configuration were searched for by the same approach as an example 1. The result is shown in Table 1.

[0062]

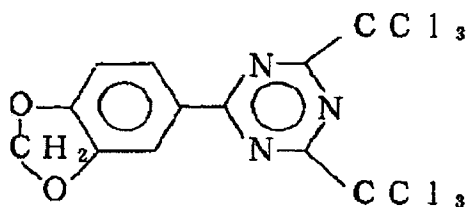
[Table 1]

	アルカリ可 溶性樹脂	アルコキシメチル化アミ ノ樹脂の種類と配合比	レジスト特性		
			感度 m s	解像度 $\mu$ m	プロファ イル形状
実施例 1	参考例 1	Mx-290/Mx-750 (9/1)	160	0.40	◎
実施例 2	参考例 2	Mx-290/Mx-750 (9/1)	150	0.40	◎
実施例 3	参考例 3	Mx-290/Mx-750 (9/1)	210	0.50	○
実施例 4	参考例 4	Mx-290/Mx-750 (9/1)	160	0.45	◎
実施例 5	参考例 1	Mx-290/Mx-750 (9/1)	170	0.40	◎
実施例 6	参考例 2	Mx-290/Mx-750 (9/1)	160	0.40	◎
実施例 7	参考例 3	Mx-290/Mx-750 (9/1)	230	0.50	○
実施例 8	参考例 4	Mx-290/Mx-750 (9/1)	170	0.45	◎
比較例 1	参考例 1	Mx-290/Mx-750 (9/1)	300	0.45	×

[0063] After dissolving purification hydrogenation polyhydroxy styrene 8.0g [ which was obtained in the example 1 of example 9 reference ], Mx-290 (made in Sanwa Chemical) 1.80g [ which is a methoxymethyl-ized urea-resin ], Mx-750 (made in Sanwa Chemical) 0.20g [ which is methoxymethyl-ized melamine resin ] and 4-dimethylamino-2', and 4'-dihydroxy benzophenone 2g in 32g of ethyl lactates, 2.5g was dissolved for the following triazine compound, and the resist solution was obtained.

[0064]

[Formula 12]



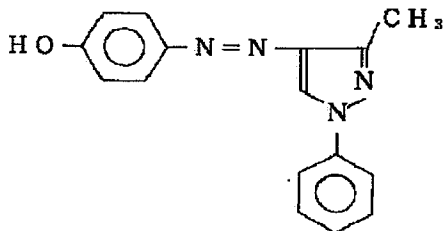
[0065] Next, the spin coat of this resist solution was carried out for 20 seconds by 4000rpm on the 6 inch silicon wafer which vapor-deposited gold, and the physical properties of sensibility, resolution, a profile configuration, the constant \*\*\* effectiveness, and a notching phenomenon were searched for by the approach mentioned above. This result is shown in Table 2.

[0066] The resist solution was obtained like the example 9 except having changed the 4-dimethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone into the compound expressed with other general formulas (II) in ten to example 12 example 9. And the physical properties of the resolution of a resist pattern, sensibility, a profile configuration, the standing wave effectiveness, and a notching phenomenon were searched for by the same approach as an example 9. The result is shown in Table 2.

[0067] In example of comparison 2 example 9, the resist solution was obtained like the example 9 except having changed the 4-dimethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone into the following compound. And the physical properties of the resolution of a resist pattern, sensibility, a profile configuration, the standing wave effectiveness, and a notching phenomenon were searched for by the same approach as an example 9. The result is shown in Table 2.

[0068]

[Formula 13]



[0069]

[Table 2]

	アルカリ 可溶性樹 脂	アルコキシメチル化 アミノ樹脂の種類と 配合比	一般式 (II)の 化合物	レジスト特性				
				感度 m s	解像度 $\mu$ m	プロフ ァイル 形状	定在波 効果	ノッチ ング 現象
実施例 9	参考例 1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP1	220	0.45	◎	○	○
実施例10	参考例 1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP2	230	0.45	◎	○	○
実施例11	参考例 1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP3	260	0.45	◎	○	○
実施例12	参考例 1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP4	200	0.45	◎	○	○
比較例 2	参考例 1	Mx-290/Mx-750(9/1)	—	300	0.50	×	×	×
(注) AHBP1: 4 - ジメチルアミノ - 2' , 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン AHBP2: 4 - アミノ - 4' - ヒドロキシベンゾフェノン AHBP3: 4 - ジエチルアミノ - 2' , 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン AHBP4: 4 - ジメチルアミノ - 2' , 4' , 6' - トリヒドロキシベンゾフェノン								

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-289614

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
	7/029			
	7/031			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数 5 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-101861

(22)出願日 平成5年(1993)4月6日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 佐藤 充

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 大森 克実

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 山崎 晃義

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

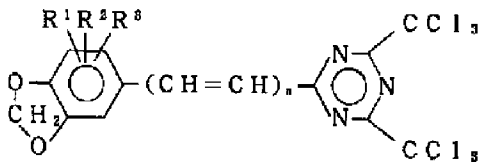
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型感放射線レジスト組成物

(57)【要約】

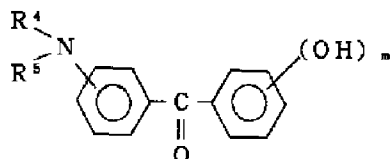
【構成】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) アルコキシメチル化アミノ樹脂、(C) 一般式

【化1】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は水素原子又は低級アルキル基、nは0又は1) で表わされるトリアジン化合物、及び場合により (D) 一般式

【化2】



(R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は水素原子又は低級アルキル基、mは1～3) で表わされるベンゾフェノン系化合物を含有して

成るネガ型感放射線レジスト組成物である。

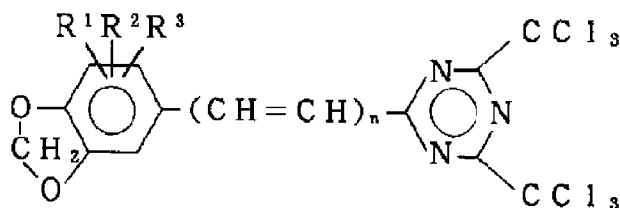
【効果】 このレジスト組成物は解像性、プロファイル形状、感度が優れ、基板からの反射光による影響を抑制できるという利点がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) アル\*

\*コキシメチル化アミノ樹脂、及び(C)一般式

【化1】

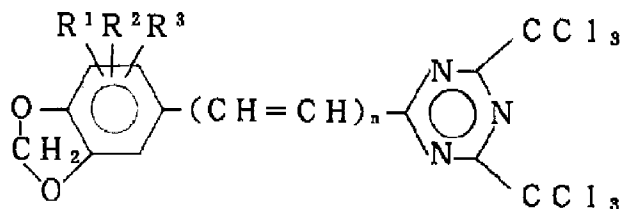


(式中のR¹、R²及びR³はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、それらはたがいにより異なっているとしてもよく、nは0又は1である)で表わされるトリアジン化合物を含有して成るネガ型感放射線レジスト組

※成物。

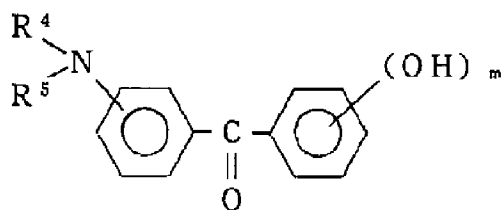
10 【請求項2】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) アルコキシメチル化アミノ樹脂、(C) 一般式

【化2】



(式中のR¹、R²及びR³はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、それらはたがいにより異なっているとしてもよく、nは0又は1である)で表わされるトリアジン化合物、及び(D)一般式

【化3】



(式中のR⁴及びR⁵はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、それらはたがいにより異なっているとしてもよく、mは1～3の整数である)で表わされるベンゾフェノン系化合物を含有して成るネガ型感放射線レジスト組成物。

【請求項3】 アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂及びポリヒドロキシスチレン系樹脂の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1又は2記載のネガ型感放射線レジスト組成物。

【請求項4】 アルカリ可溶性樹脂がポリヒドロキシスチレン系樹脂である請求項3記載のネガ型感放射線レジスト組成物。

【請求項5】 ポリヒドロキシスチレン系樹脂が水素化ポリヒドロキシスチレンである請求項4記載のネガ型感放射線レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なネガ型感放射線レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、高解像性を有しレジストパターンのプロファイル形状に優れる上、高感度であるネガ型感放射線

レジスト組成物、さらには前記特性を有するとともに、基板からの反射光による影響(定在波の影響、ノッチング現象)を抑制できるネガ型感放射線レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスにおける高密度化、高集積度化の進歩は著しく、その微細加工技術における解像性は、サブミクロン領域まで要求されるようになってきている。そして、半導体デバイスの製造分野において主流となっているリソグラフィ技術に関しても、0.5μm以下の微細加工が必要とされ、これに対応するために、短波長の紫外線であるDeep UV、i線及びg線などの200～500nmの波長を発光する光源やエキシマレーザー、例えばKrFレーザー(波長248nm)が使用され始めているほか、電子線やエックス線に感応するレジストの開発も進められている。

【0003】また、このような放射線に適合するネガ型レジスト組成物についての研究も積極的になされており、例えばDeep UV、i線及びg線に感応するものとしてフェノールノボラック樹脂とビスアジド化合物から成る組成物、エキシマレーザーに感応するものとしてクロロメチル化ポリスチレンやポリビニルフェノールと芳香族ビスアジド化合物との混合物から成る組成物(特公昭62-8777号公報)、エキシマレーザー、Deep UV、エックス線に感応するものとして熱硬化性樹脂とフォト酸発生剤として210～299nmの波長範囲の化学線を吸収するハロゲン化有機化合物とから成るレジスト組成物(特開昭62-16405号公報)、また、電子線に感応するレジスト組成物としてポリメチルメタクリレート(特公昭45-30225号公報)、ポリグリシジルメタクリレート[「ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティ(J. E. C.

S) 第118巻、第669ページ(1971年)、クロロメチル化ポリスチレン(特開昭57-176034号公報)などを成分としたレジスト組成物が提案されている。

【0004】しかしながら、これらのレジスト組成物においては、それから得られるレジストパターンの断面形状がスソを引きトップが丸味をおびたプロファイル形状となりやすく、高解像度が得られない上に、Deep UV、i線、g線、エキシマレーザー、電子線、エックス線などの放射線に対して実用的な感度を有していないという欠点もある。このため、半導体デバイスの製造分野においては、解像性及びレジストパターンのプロファイル形状に優れ、かつ各種放射線に対する感度の高いネガ型感放射線レジスト組成物の開発が強く望まれている。

【0005】そこで、本発明者らは、このような要望に応え、各種放射線に対して感応し、高解像性でレジストパターンのプロファイル形状に優れるとともに、感度の高いネガ型放射線感応レジスト組成物を先に提案した(特開平4-136858号公報、特開平4-136859号公報、特開平4-136860号公報)。

【0006】しかしながら、これらの組成物は、解像性、レジストパターンのプロファイル形状、感度、さらには基板からの反射光による影響の抑制などの点について必ずしも十分に満足しうるものではなかった。

# \*【0007】

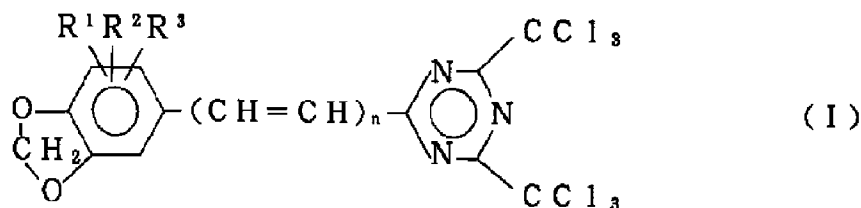
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、高解像性を有しレジストパターンのプロファイル形状に優れる上、高感度であるネガ型感放射線レジスト組成物、さらには前記特性を有するとともに、基板からの反射光による影響(定在波の影響、ノッチング現象)を抑制できるネガ型感放射線レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

# 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するネガ型感放射線レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂、アルコキシメチル化アミノ樹脂及び特定の構造を有するトリアジン化合物を含有する組成物が、優れた高解像性を有しレジストパターンのプロファイル形状を与える上に、感度も高いこと及び前記組成物にさらに特定の構造を有するベンゾフェノン系化合物を配合したものは、さらに、基板からの反射光による影響を抑制しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

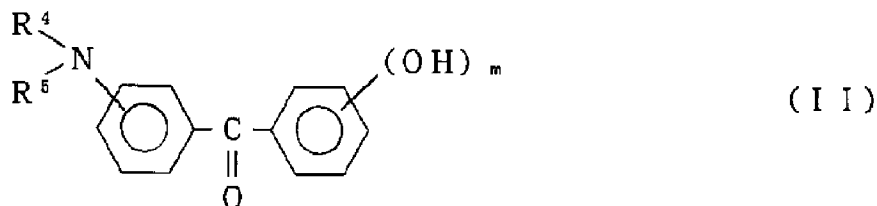
【0009】すなわち、本発明は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)アルコキシメチル化アミノ樹脂、(C)一般式

# 【化4】



(式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよく、nは0又は1である)で表わされるトリ※

※アジン化合物及び場合により(D)一般式  
【化5】



(式中のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよく、mは1〜3の整数である)で表わされるベンゾフェノン系化合物を含有して成るネガ型感放射線レジスト組成物を提供するものである。

【0010】本発明組成物において、(A)成分として用いられるアルカリ可溶性樹脂については特に制限はなく、例えばノボラック樹脂、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ポリヒドロキシスチレン系樹脂などが挙げられるが、これらの中でポリヒドロキシス

チレン系樹脂及びノボラック樹脂が好適であり、特にポリヒドロキシスチレン系樹脂を用いた場合、レジストの感度が大幅に向上するとともに、プロファイル形状の優れるレジストパターンが得られるので、有利である。

【0011】ノボラック樹脂としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物において、被膜形成用物質として慣用されているもの、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどのアルデヒド類を酸性触媒存在下に縮

合させたものなどが用いられる。このアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、低分子領域をカットした重量平均分子量が2000~20000、好ましくは3000~15000の範囲のものが好適である。

【0012】このようなアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、レジスト組成物の樹脂成分としてよく用いられているが、本発明において、レジストパターンのプロファイル形状を考慮する場合には、m-クレゾール30重量%以上を含有するフェノール性化合物を用いて得られたもの、特にm-クレゾール55~75重量%を含有し、かつ残りの成分として、p-クレゾール、2, 5-キシレノール及び3, 5-キシレノールの中から選ばれた少なくとも1種45~25重量%とを含有して成る混合フェノール性化合物から得られたものが好ましい。

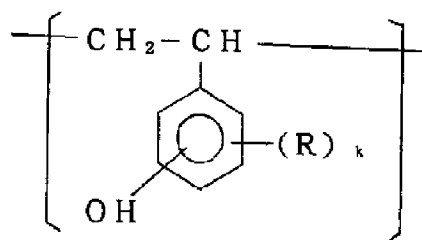
【0013】一方、ポリヒドロキシスチレン系樹脂としては、変性ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレンなどが挙げられるが、特に水素化ポリヒドロキシスチレンが好適である。

【0014】変性ポリヒドロキシスチレンとしては、ポリヒドロキシスチレンに、例えばベンゼンスルホンクロリド誘導体、ナフタレンスルホンクロリド誘導体、\*

\*ベンゼンカルボニルクロリド誘導体、ナフタレンカルボニルクロリド誘導体などを、塩基性触媒の存在下に反応させたものなどが挙げられる。前記のスルホンクロリド誘導体やカルボニルクロリド誘導体の具体例としては、p-アセトアミノベンゼンスルホンクロリド、ベンゼンスルホンクロリド、p-クロロベンゼンスルホンクロリド、ナフチルベンゼンスルホンクロリド、p-アセトアミノベンゼンカルボニルクロリド、ベンゼンカルボニルクロリド、p-クロロベンゼンカルボニルクロリド、ナフチルベンゼンカルボニルクロリドなどが挙げられる。この場合、ポリヒドロキシスチレン100重量部に対して、前記スルホンクロリド誘導体や前記カルボニルクロリド誘導体は、通常10~30重量部、好ましくは15~25重量部の割合で用いられる。このような変性ポリヒドロキシスチレンは、重量平均分子量が3000~50000、好ましくは5000~30000の範囲のものである。

【0015】一方、水素化ポリヒドロキシスチレンは、通常一般式、

【化6】

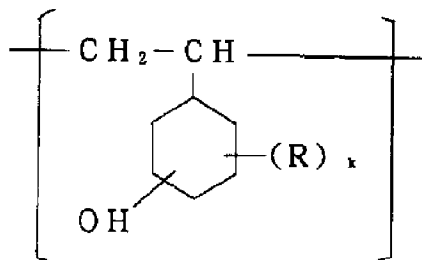


( I I I )

(式中のRはハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、低級アルキル基又は低級アルコキシ基、kは0又は1~4の整数である) で表わされるフェノール系構造単\*

※位と、一般式

【化7】



( I V )

(式中のR及びkは前記と同じ意味をもつ) で表わされる環状アルコール系構造単位とを主に含有して成るものであって、このような水素化ポリヒドロキシスチレンは、相当するポリヒドロキシスチレンを公知の方法で水素化することにより製造することができる。この際の水素化率は1~40モル%、好ましくは15~30モル%の範囲にあるのが望ましい。この水素化率が1モル%未満ではi線、Deep UV領域、エキシマレーザなどの短波長での透明性が不十分であるし、40モル%を超えると耐ドライエッチング性が低下するとともに、アルカリ現像液に対する溶解性が低下するため好ましくな

い。

【0016】本発明においては、前記一般式 ( I I I ) 及び ( I V ) において、kが0の水素化ポリ ( 4 - ヒドロキシスチレン ) が好適である。また、該水素化ポリヒドロキシスチレンの重量平均分子量 ( Mw ) は、通常3000~15000、好ましくは5000~10000の範囲で選ばれる。この重量平均分子量が3000未満では機械物性や耐ドライエッチング性が低下するし、また、15000を超えると加工性が低下する。

【0017】さらに、前記水素化ポリヒドロキシスチレンとしては、次に示す2つの方法により精製されたもの



が特に好適である。第1の方法は、該水素化ポリヒドロキシシチレンを極性溶媒に溶解し、次いでこれに脂肪酸炭化水素系溶媒を加え、十分に振とうしたのち、分層し、極性溶媒層のみを分取し、この層から溶媒を除去して、残留物として水素化ポリヒドロキシシチレンを得る方法である。

【0018】この際用いられる極性溶媒としては、例えば乳酸エチル、N-メチルピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなど、脂肪酸炭化水素系溶媒と相分離するものが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。該極性溶媒の使用量は、通常水素化ポリヒドロキシシチレンの濃度が1~50重量%になるように選ぶのがよい。また、必要ならば加熱して該水素化ポリヒドロキシシチレンを溶解させてもよい。

【0019】また、このようにして得られた溶液に加える脂肪酸炭化水素系溶媒としては、例えばペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、n-ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、n-デカン、n-ドデカンなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】これらの脂肪酸炭化水素系溶媒を通常極性溶媒100重量部に対し、100~500重量部の割合で前記極性溶液に加えて十分に振とうしたのち、静置して2層に分離する。この操作により、通常下層に極性溶媒層が、上層に脂肪酸炭化水素系溶媒層が分離し、上層の脂肪酸炭化水素系溶媒層中には、レジスト現像後の残渣物の要因となる環状アルコール系構造単位を多く含む低分子量領域が抽出され、含有されている。

【0021】下層の極性溶媒層に含まれているポリマーは、公知の方法、例えば水などの貧溶媒中に投じてポリマーを析出させる方法や溶媒を留去させる方法などにより、回収してレジスト用バインダーとして用いる。なお、極性溶媒として乳酸エチルなどのレジスト溶媒を用いた場合には、濃縮したものをそのまま用いることもできる。

【0022】一方、第2の方法は、該水素化ポリヒドロキシシチレンにおける環状アルコール系構造単位を多く含む部分とそうでない部分との溶媒への溶解性の差を利用する方法であって、この場合メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級脂肪酸アルコールが用いられる。これらの低級脂肪酸アルコールは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。該低級脂肪酸アルコールの使用量は、通常水素化ポリヒドロキシシチレン100重量部に対し、100~500重量部の範囲で選ばれる。

【0023】水素化ポリヒドロキシシチレンを前記低級脂肪酸アルコールに加え溶解したのち、静置するが、この際、必要ならば加熱して溶解したのち、冷却、静置してもよい。この操作により、環状アルコール系構造単位を多く含む部分が析出するので、公知の手段によって該析出物を除去したのち、残液を水などの貧溶媒に投じてポリマーを析出させ、回収してレジスト用バインダーとして用いてもよいし、あるいはレジスト溶媒にそのまま置換して用いてもよい。

【0024】このようにして得られた精製水素化ポリヒドロキシシチレンを用いたレジスト組成物は、短波長領域での透明性が高く、かつ残渣物のないレジストパターンを形成することができる。

【0025】本発明組成物においては、該(A)成分のアルカリ可溶性樹脂は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

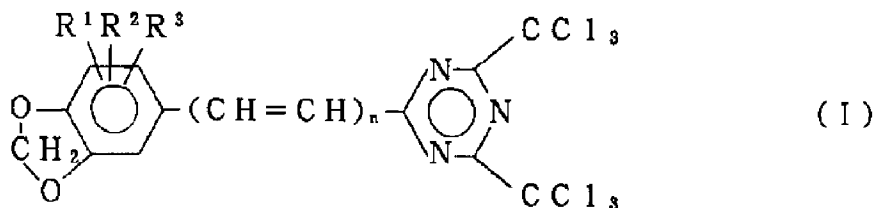
【0026】本発明組成物においては、(B)成分としてアルコキシメチル化アミノ樹脂が用いられる。このアルコキシメチル化アミノ樹脂としては、特にアルコキシメチル化メラミン樹脂やアルコキシメチル化尿素樹脂などを好ましく挙げることができる。これらのアルコキシメチル化アミノ樹脂は、例えば沸騰水溶液中でメラミン又は尿素をホルマリンと反応させて縮合物を得たのち、これをメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの低級アルコール類でエーテル化させ、次いで反応液を冷却して析出する樹脂を取り出すことにより調製することができる。

【0027】該アルコキシメチル化アミノ樹脂の種類については、特に制限はなく、例えばメトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】前記アルコキシメチル化アミノ樹脂の中では、特にアルコキシメチル化メラミン樹脂とアルコキシメチル化尿素樹脂との混合物が好ましく、その配合割合は、アルコキシメチル化メラミン樹脂1重量部に対し、アルコキシメチル化尿素樹脂7~10重量部であるのが好ましい。このアルコキシメチル化メラミン樹脂は、常法により得られるメチロール化メラミンのメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られたもので、有利にはメチロール基を平均2.5以上、好ましくは3.5以上アルコキシメチル基に変換したメラミン樹脂である。実用上は市販されているニカラックMx-750、ニカラックMx-706、ニカラックMx-101、ニカラックMx-032、ニカラックMx-708、ニカラックMx-40、ニカラックMx-31、ニカラックMs-11、ニカラックMw-22、ニカラッ

クMw-30（以上、三和ケミカル社製）などを好ましく使用することができる。これらは単独でも、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。このアルコキシメチル化尿素樹脂としてはMx-290（三和ケミカル社製）のような市販品を用いることができる。

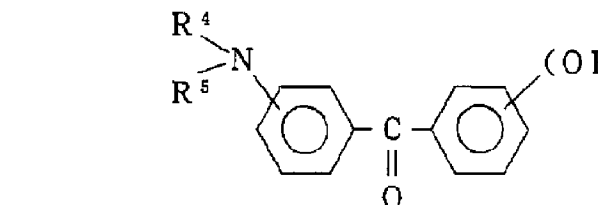
【0029】前記（A）成分のアルカリ可溶性樹脂と（B）成分のアルコキシメチル化アミノ樹脂とは、重量\*



で表わされるトリアジン化合物が用いられる。

【0031】前記一般式（I）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子又はメチル基やエチル基などの低級アルキル基であり、それらはたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。またnは0又は1である。このトリアジン化合物は、従来使用されてきた特開平2-146044号公報、特開平2-217855号公報、特開平4-136858号公報、特開平4-136859号公報に記載のトリアジン化合物に比べて、

20 ピペロニル基を含有する構造的及び物性的な特徴があり、このためレジスト組成物の感度を大幅に向上させることができる。



で表わされるベンゾフェノン系化合物を配合することができる。

【0035】前記一般式（II）において、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はそれぞれ水素原子又はメチル基やエチル基などの低級アルキル基であり、それらはたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。またmは1～3の整数である。

【0036】このようなベンゾフェノン系化合物を配合したレジスト組成物は、特にシリコンウエハー上にアルミニウムが蒸着された基板や金が蒸着された基板のような高反射基板を用いる場合には、解像性、レジストパターンのプロファイル形状及び感度などのレジスト特性を損なうことなく、反射光を抑制することが可能で、その結果、定在波効果を抑制できるし、またノッチング現象を抑制することもできる。

【0037】前記一般式（II）で表わされるベンゾフ

\*比が60：40ないし95：5、好ましくは75：25ないし90：10になるような割合で用いるのが望ましい。

【0030】本発明組成物においては、（C）成分として、一般式

【化8】

※素原子であるものが好適である。

【0033】本発明においては、該（C）成分のトリアジン化合物は、1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、またその配合量は、前記（A）成分と（B）成分との合計量100重量部に対して、通常0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.5重量部未満では、架橋反応が十分進行せず所望のパターンが得られないし、15重量部を超えるとレジストのアルカリ水溶液に対する溶解性が悪くなり、現像性が低下するため好ましくない。

【0034】本発明組成物においては、前記（A）成分、（B）成分、（C）成分に加えて、必要に応じ、（D）成分として、一般式

【化9】

エノン系化合物としては、例えば4-アミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-アミノ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-アミノ-6'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-6'-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ-2'、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2'、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、6-ジメチルアミノ-2'、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ジエチルアミノ-2'、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-ジエチルアミノ-2'、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、6-ジエチルアミノ-2'、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ-2'、4'、6'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2'、4'、6'-トリヒドロキシ

ベンゾフェノン、6-ジメチルアミノ-2', 4', 6'-トリヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンである。

【0038】本発明組成物においては、該(D)成分のベンゾフェノン系化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、前記(A)成分と(B)成分との合計量100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.1重量部未満では反射光の抑制効果が十分に発揮されないし、10重量部を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、むしろ保存安定性が悪くなる傾向がみられる。

【0039】本発明組成物は、本発明の目的をそこなわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、また、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料などの慣用の添加物を含有させることができる。

【0040】本発明組成物は、前記各成分を有機溶剤に溶解して、溶液の形で用いるのが有利である。

【0041】このような有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソブチルメチルケトン、イソアミルメチルケトン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独でもまた2種以上を混合して用いてもよい。

【0042】次に、このようにして調製されたネガ型感放射線レジスト組成物の溶液を用いて、微細パターンを形成する方法について説明すると、まずシリコンウエハーのような基板に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して放射線感応層を設けたのち、g線、i線、Deep UV、エキシマレーザ、エックス線をマスクを介して選択的に照射するか、電子線を走査して照射したのち、加熱処理を施し、次いで、例えば2~10重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドやコリンなどの有機アルカリ水溶液をアルカリ水溶液を用いて現像することにより放射線の非照射部分が選択的に溶解除去され、プロファイル形状に優れたレ

ジストパターンを形成することができる。

【0043】

【発明の効果】本発明によると、従来のトリアジン化合物に変えて、一般式(I)で表わされるトリアジン化合物を用いることにより、解像度、プロファイル形状の特性に優れる上、感度を大幅に上昇させることができる。また、さらに一般式(II)で表わされるベンゾフェノン系化合物を配合することにより、解像度、プロファイル形状、感度の特性に優れるとともに、高反射基板の反射光を抑制でき、定在波効果及びノッチング現象(基板上に平行に形成させた数本の直線状レジストパターンの変形)を抑制することができる。

【0044】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

【0045】なお、ネガ型感放射線レジスト組成物の物性は次のようにして求めた。

(1) 感度：試料をスピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で70℃で90秒間乾燥することにより、1.50μm厚のレジスト層を形成した。次いで、i線用縮小投影露光装置NSR1755i7B[NA=0.54](ニコン社製)を用いて、10msからさらに5msずつの間隔でi線を選択的に露光したのち、90℃で90秒間加熱処理を施した。次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて65秒間パドル現像し、30秒間水洗後、乾燥してレジストパターンを得た。その際の0.6μmのパターン寸法を得るのに要した最小の露光時間を感度とした。

【0046】(2) 解像度：上記感度とした露光量で露光した際に解像される最小のレジストパターンサイズとした。

【0047】(3) プロファイル形状：試料をスピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で70℃で90秒間乾燥することにより、1.50μm厚のレジスト層を形成した。次いで、i線用縮小投影露光装置NSR1755i7B[NA=0.54]

(ニコン社製)を用いて、10msからさらに5msずつの間隔でi線を選択的に露光したのち、90℃で90秒間加熱処理を施した。次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて65秒間パドル現像し、30秒間水洗後、乾燥してレジストパターンを得た。その際の0.6μmラインアンドスペースのレジストパターンが得られたSEM(走査型電子顕微鏡)写真の観察により、レジストパターンが矩形となっているものを◎、ほぼ矩形となっているものを○、逆テーパー状となっているものを×とした。

【0048】(4) 定在波効果：上記(3)と同様の条件で得られた0.6μmラインアンドスペースのレジス

トパターンのSEM（走査型電子顕微鏡）写真の観察により、レジストパターンの側面に波状の凹凸がなく、定在波の効果が抑制されているものを○とし、レジストパターンの側面に波状の凹凸が現れ、定在波の効果が現れているものを×とした。

【0049】（5）ノッチング現象：試料の平面上の平行に形成させた数本の直線状レジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察し、変形が認められないものを○、各直線にゆがみを生じた場合を×とした。

#### 【0050】参考例1

水素化ポリヒドロキシスチレンであるマルカリンカーP HM-C [水素化率20モル%、重量平均分子量8000]（丸善石油化学社製）50gを乳酸エチル150gに溶解し、このものを分別漏斗に入れ、次いでn-ヘキサン150gを加えてよく振り混ぜたのち、静置することで、n-ヘキサン層（上層）と乳酸エチル層（下層）とに分離させた。次いで上層のn-ヘキサン層を除去し、残った乳酸エチル層にn-ヘキサン150gを加え、同様な操作を3回繰り返して、得られた乳酸エチル層を2リットルの純水に滴下することによって、析出した生成物を採取し、これを純水で水洗し、乾燥して精製水素化ポリヒドロキシスチレンを得た。

#### 【0051】参考例2

水素化ポリヒドロキシスチレンであるマルカリンカーP HM-C [水素化率20モル%、重量平均分子量8000]（丸善石油化学社製）50gをメチルアルコール200gに溶解し、よく振り混ぜたのち、ろ過して得られたろ液を2リットルの純水に滴下することによって、析出した生成物を採取し、これを純水で水洗し、乾燥して精製水素化ポリヒドロキシスチレンを得た。

#### 【0052】参考例3

m-クレゾールとp-クレゾールとを重量比で70：30の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合して得たクレゾールノボラック樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域をカットして重量平均分子量6000のクレゾールノボラック樹脂を得た。

#### 【0053】参考例4

ポリ（4-ヒドロキシスチレン）としてリンカーM（丸善石油化学社製）100gとp-アセトアミノベンゼンスルホニルクロリド20gとをジメチルアセトアミド500gに溶解したのち室温でかき混ぜながら、トリエチルアミン12.66gをジメチルアセトアミド40gに\*

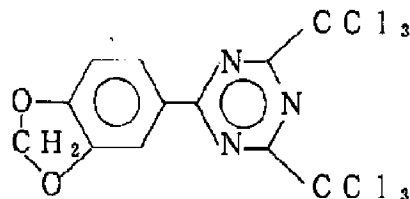
\*溶解して得た溶液を30分間かけて滴下した。その後、さらに室温でかき混ぜながら5時間反応させた。次いで反応溶液中に析出した生成塩をろ別除去し、ろ液を5リットルの冷水に滴下することによって析出した生成物を採取し、これを水洗し、乾燥することで目的とする変性ポリヒドロキシスチレンを得た。

#### 【0054】実施例1

参考例1で得られた精製水素化ポリヒドロキシスチレン8.0gとメトキシメチル化尿素樹脂であるMx-290（三和ケミカル社製）1.80gとメトキシメチル化メラミン樹脂であるMx-750（三和ケミカル社製）0.20gとを乳酸エチル32gに溶解したのち、次のトリアジン化合物を2.5gを溶解してレジスト溶液を得た。

#### 【0055】

#### 【化10】



【0056】次にこのレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン雰囲気中に7分間放置して表面処理した6インチシリコンウエハー上に、4000rpmで20秒間スピンコートし、上述した方法により感度、解像度、プロファイル形状の物性を求めた。この結果を表1に示す。

#### 【0057】実施例2～4

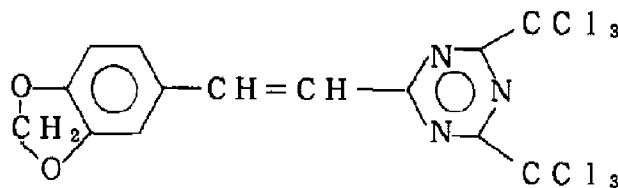
実施例1において精製水素化ポリヒドロキシスチレンを参考例2、参考例3又は参考例4で得られた樹脂に変えた以外は、実施例1と同様にして、レジスト溶液を得た。そして、実施例1と同様の方法により、レジストパターンの解像度、感度、プロファイル形状の物性を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0058】実施例5

実施例1においてトリアジン化合物を次のトリアジン化合物に変えた以外は、実施例1と同様にして、レジスト溶液を得た。そして、実施例1と同様の方法により、レジストパターンの解像度、感度、プロファイル形状の物性を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0059】

#### 【化11】



#### 【0060】実施例6～8

50 実施例5において精製水素化ポリヒドロキシスチレンを

参考例2、参考例3又は参考例4で得られた樹脂に変えた以外は、実施例5と同様にして、レジスト溶液を得た。そして、実施例5と同様の方法により、レジストパターンの解像度、感度、プロファイル形状の物性を求めた。その結果を表1に示す。

【0061】比較例1

実施例1においてトリアジン化合物を2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-\*

\*1,3,5-トリアジンに変えた以外は、実施例1と同様にして、レジスト溶液を得た。そして、実施例1と同様の方法により、レジストパターンの解像度、感度、プロファイル形状の物性を求めた。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

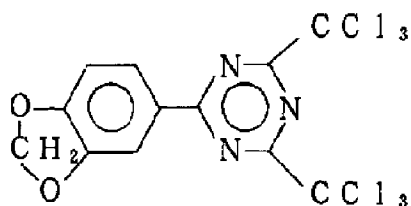
	アルカリ可溶性樹脂	アルコキシメチル化アミノ樹脂の種類と配合比	レジスト特性		
			感度 m s	解像度 μm	プロファイル形状
実施例1	参考例1	Mx-290/Mx-750 (9/1)	160	0.40	◎
実施例2	参考例2	Mx-290/Mx-750 (9/1)	150	0.40	◎
実施例3	参考例3	Mx-290/Mx-750 (9/1)	210	0.50	○
実施例4	参考例4	Mx-290/Mx-750 (9/1)	160	0.45	◎
実施例5	参考例1	Mx-290/Mx-750 (9/1)	170	0.40	◎
実施例6	参考例2	Mx-290/Mx-750 (9/1)	160	0.40	◎
実施例7	参考例3	Mx-290/Mx-750 (9/1)	230	0.50	○
実施例8	参考例4	Mx-290/Mx-750 (9/1)	170	0.45	◎
比較例1	参考例1	Mx-290/Mx-750 (9/1)	300	0.45	×

【0063】実施例9

参考例1で得られた精製水素化ポリヒドロキシスチレン8.0gとメトキシメチル化尿素樹脂であるMx-290(三和ケミカル社製)1.80gとメトキシメチル化メラミン樹脂であるMx-750(三和ケミカル社製)0.20g及び4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン2gを乳酸エチル32gに溶解したのち、次のトリアジン化合物を2.5gを溶解してレジスト溶液を得た。

【0064】

【化12】



【0065】次にこのレジスト溶液を、金を蒸着した6インチシリコンウエハー上に、4000rpmで20秒

間スピンコートし、上述した方法により感度、解像度、プロファイル形状、定在波効果及びノッチング現象の物性を求めた。この結果を表2に示す。

【0066】実施例10~12

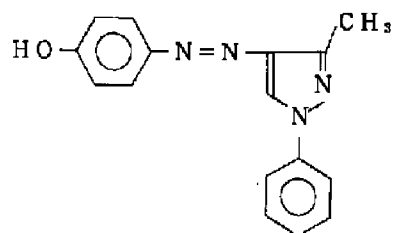
実施例9において4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンを他の一般式(II)で表わされる化合物に変えた以外は実施例9と同様にしてレジスト溶液を得た。そして、実施例9と同様の方法により、レジストパターンの解像度、感度、プロファイル形状、定在波効果及びノッチング現象の物性を求めた。その結果を表2に示す。

【0067】比較例2

実施例9において、4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンを次の化合物に変えた以外は、実施例9と同様にしてレジスト溶液を得た。そして、実施例9と同様の方法により、レジストパターンの解像度、感度、プロファイル形状、定在波効果及びノッチング現象の物性を求めた。その結果を表2に示す。

【0068】

【化13】



【0069】

【表2】

	アルカリ 可溶性樹 脂	アルコキシメチル化 アミノ樹脂の種類と 配合比	一般式 (II)の 化合物	レジスト特性				
				感度 m s	解像度 μ m	プロフ ァイル 形状	定在波 効果	ノッチ ング 現象
実施例9	参考例1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP1	220	0.45	◎	○	○
実施例10	参考例1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP2	230	0.45	◎	○	○
実施例11	参考例1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP3	260	0.45	◎	○	○
実施例12	参考例1	Mx-290/Mx-750(9/1)	AHBP4	200	0.45	◎	○	○
比較例2	参考例1	Mx-290/Mx-750(9/1)	—	300	0.50	×	×	×
(注) AHBP1: 4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン AHBP2: 4-アミノ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン AHBP3: 4-ジエチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン AHBP4: 4-ジメチルアミノ-2', 4', 6'-トリヒドロキシベンゾフェノン								

フロントページの続き

(72)発明者 井口 悦子

 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
 京応化工業株式会社内